

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

19.07.00

JP00/4838

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 7月19日

REC'D 03 OCT 2000

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第204034号

出 願 人

Applicant (s):

新日本理化株式会社

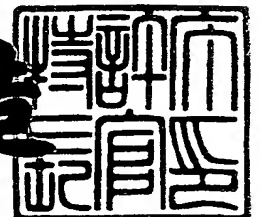
4

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3073407

【書類名】 特許願

【整理番号】 9915

【提出日】 平成11年 7月19日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府京都市伏見区葭島矢倉町 1 3 番地 新日本理化株式会社内

 【氏名】 川原 康行

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府京都市伏見区葭島矢倉町 1 3 番地 新日本理化株式会社内

 【氏名】 高橋 孝司

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府京都市伏見区葭島矢倉町 1 3 番地 新日本理化株式会社内

 【氏名】 滝井 真希子

【特許出願人】

 【識別番号】 000191250

 【氏名又は名称】 新日本理化株式会社

 【代表者】 藤田 淳

 【電話番号】 075-611-2201

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 036526

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 冷凍機用潤滑油

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸無水物と下記の「アルコール成分 1」をエステル化反応し、一般式 (1)



【式中、式中、A は、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環を表し、X は、水素原子又はメチル基を表す。R¹ は炭素数 3～11 の分岐状のアルキル基、炭素数 3～10 のシクロアルキル基若しくは炭素数 1～11 の直鎖状のアルキル基を表す。】

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルを得た後、該エステルと下記の「アルコール成分 2」とを無触媒又は非硫黄系触媒若しくは非リン系触媒の存在下、更にエステル化して得られる一般式 (2)



【式中、A 及び X は、前記に同じである。R¹ 及び R² は互いに異なって、炭素数 3～11 の分岐状のアルキル基、炭素数 3～10 のシクロアルキル基若しくは炭素数 1～11 の直鎖状のアルキル基を表す。】

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基エステルを含有する冷凍機用潤滑油。

「アルコール成分 1」＝炭素数 1～5 の一価アルコール：炭素数 6～11 の一価アルコール＝0.1：99.9～100：0（モル比）

「アルコール成分 2」＝炭素数 1～5 の一価アルコール：炭素数 6～11 の一価アルコール＝99.9：0.1～0：100（モル比）

【請求項 2】 一般式 (1)



【式中、A、X 及び R¹ は前記に同じである。】

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルと「アルコール成分 2」とを無触媒又は非硫黄系触媒若しくは非リン系触媒の存在下、エステル化して得られる一般式 (2)



[式中、A、X、R¹ 及び R² は前記に同じである。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基エステルを含有する冷凍機用潤滑油。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、冷凍機用潤滑油に関するものであり、より詳しくは、ハイドロフルオロカーボン系冷媒を用いるカーエアコン、冷凍冷蔵庫、ルームエアコン或いは産業用大型冷凍機等の圧縮機の潤滑油（以下「冷凍機油」という。）として用いられる、2段階の製造方法により得られる脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基エステルを含む冷凍機用潤滑油に関する。ここで、脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基エステルとは、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環等の脂環族又は芳香族基の隣接する2つの位置にそれぞれ1つのエステル基を有し、エステル基のアルキル鎖が互いに異なるエステルのことである。

【0002】

【従来の技術】

近年、オゾン層の破壊の問題から、クロロフルオロカーボン (CFC) である R11、R12 やハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC) である R22 などから、ハイドロフルオロカーボン (HFC) である HFC-134a 等への代替冷媒化が進められている。そして HFC 用冷凍機油としてポリオールエステル（特開平3-128991号、特開平3-200895号など）、ポリビニルエーテル（特開平6-128578号など）或いはポリアルキレングリコール（特開平2-242888号、特開平-33193号など）などの含酸素系合成油が用いられるようになった。

【0003】

更に最近では、地球温暖化の問題意識の高まりから、温暖化の主要因となっている二酸化炭素の排出量を削減するため、各種冷凍機においても省エネルギー化に対応した高効率機器の開発が進められている。そのような機器においては冷凍機油の使用条件はますます厳しくなっており、より高い性能を有する潤滑油が必要となってきている。

【0004】

一般に、冷凍機油は、使用する装置に対して適切な粘度特性を有するものが選定される。例えば、JIS-K-2211には冷凍機油の1種から5種までの分類がなされており、装置や用途によって様々な粘度の冷凍機油が必要であることが記載されている。

【0005】

現在、ポリオールエステル系の冷凍機油が実用に供されているが、その粘度を調整する方法としては、(1)粘度の異なるポリオールエステルを混合することにより各種粘度に調整する方法、(2)エステル化段階で、合成原料として使用するアルコール若しくは酸を複数種類混合することにより所望の粘度を有するポリオール混基エステルを1段階で調製する方法、が挙げられ、例えば、特開平3-200895号、特開平4-20597号などに記載がある。

【0006】

一方、WO9721792号において、新しいタイプのエステルとして脂環族隣接ジカルボン酸エステルが、良好な加水分解安定性を有し、金属加工油や冷凍機油に使用可能であることが開示されている。又芳香族隣接ジカルボン酸エステルが、特開平4-226193号において冷凍機油として良好な性能を有することが開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

発明者らは、脂環族隣接ジカルボン酸エステルを冷凍機油の様々な粘度グレードに対応できるよう種々検討を重ね、上記(1)の方法に準じた、粘度の異なる2種以上の脂環族隣接ジカルボン酸エステルを混合することにより粘度を調整す

る方法では、得られたエステル混合物の性能が低粘度エステル又は高粘度エステルの各々の欠点に起因し、安定性、電気絶縁性、潤滑性、冷媒相溶性等に劣るといふ問題点が生じる場合があることを見いだした。一方、脂環族隣接ジカルボン酸混基エステルは、各種粘度グレードの冷凍機油に対応できることを見いだしたが、上記(2)の方法に準じて混基エステルを製造した場合、エステル化の反応性の低さに起因する混基エステルの品質不良により、近年のより厳しい使用条件においては、安定性、電気絶縁性、潤滑性等が十分に満足できるものではなかった。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、脂環族隣接ジカルボン酸混基エステルを冷凍機油に採用し、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、脂環族隣接ジカルボン酸混基エステルを製造する際、二段階のエステル化反応を採用することにより、温和な条件で、高品質の混基エステルが得られること、得られた混基エステルは冷凍機油として使用した場合、様々な粘度に調整容易であり、又、加水分解安定性、熱安定性、電気絶縁性及び潤滑性に優れることを見いだした。更に、発明者らは、この技術を芳香族隣接ジカルボン酸混基エステルに適用しても同様の効果が得られることを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明に係る冷凍機用潤滑油は、脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸無水物と下記の「アルコール成分1」をエステル化反応し、一般式(1)



[式中、式中、Aは、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環を表し、Xは、水素原子又はメチル基を表す。R¹は炭素数3～11の分岐状のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基若しくは炭素数1～11の直鎖状のアルキル基を表す。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルを得た後、該エステルと下記の「アルコール成分2」とを無触媒又は非硫黄系触媒若しくは非リン系

触媒の存在下、更にエステル化して得られる一般式 (2)



[式中、A 及び X は、前記に同じである。R¹ 及び R² は互いに異なって、炭素数 3～11 の分岐状のアルキル基、炭素数 3～10 のシクロアルキル基若しくは炭素数 1～11 の直鎖状のアルキル基を表す。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基エステルを含有することを特徴とする。

「アルコール成分 1」=炭素数 1～5 の一価アルコール：炭素数 6～11 の一価アルコール=0.1：99.9～100：0 (モル比)

「アルコール成分 2」=炭素数 1～5 の一価アルコール：炭素数 6～11 の一価アルコール=99.9：0.1～0：100 (モル比)

【0010】

更に本発明は、一般式 (1)



[式中、A、X 及び R¹ は前記に同じである。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルと「アルコール成分 2」とを無触媒又は非硫黄系触媒若しくは非リン系触媒の存在下、エステル化して得られる一般式 (2)



[式中、A、X、R¹ 及び R² は前記に同じである。]

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基エステルを含有する冷凍機用潤滑油をも提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】

冷凍機油用の脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基エステル

本発明は、1段階目に脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸無水物と下記「アル

コール成分 1」とを反応させ一般式 (1) で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルを調製した後、2 段階目に「アルコール成分 2」と、一般式 (1) で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルとをエステル化するという、2 段階のエステル化方法により脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基エステルを得、この混基エステルを冷凍機油に適用するものである。

「アルコール成分 1」=炭素数 1～5 の一価アルコール：炭素数 6～11 の一価アルコール=0.1：99.9～100：0 (モル比)

「アルコール成分 2」=炭素数 1～5 の一価アルコール：炭素数 6～11 の一価アルコール=99.9：0.1～0：100 (モル比)

【0012】

本発明に係る一般式 (1) で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステル又は一般式 (2) で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基エステルにおいて、A は、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環又はベンゼン環を示す。X は水素原子又はメチル基を示す。又、 R^1 及び R^2 は互いに異なって、炭素数 3～11 の分岐状のアルキル基、炭素数 3～10 のシクロアルキル基若しくは炭素数 1～11 の直鎖状のアルキル基を表す。

【0013】

原料となる脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸無水物 (以下、「酸成分 1」という。) としては、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、メチル置換基を有する 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、メチル置換基を有するシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物及びフタル酸無水物が挙げられる。シクロヘキセンジカルボン酸において二重結合の位置は、カルボキシル基に対していずれでもよく、特に限定されるものではないが、加水分解安定性の面では、1, 2 位のカルボキシル基に対して、4 位に二重結合が存在するものが好ましい。

【0014】

具体的な脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸無水物としては、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカ

ルボン酸、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸及びフタル酸の無水物が例示される。

【0015】

エステル化においては上記脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸無水物を単独で用いることが可能であり、又、2種以上の酸無水物を用いてエステル化することも可能である。

【0016】

1段階目のエステル化反応を行うに際し、酸成分1の1モルに対して「アルコール成分1」を0.5～1.5モル、好ましくは0.8～1.2モル使用する。

「アルコール成分1」は炭素数1～5の一価アルコールと炭素数6～11の一価アルコールが0.1：99.9～100：0（モル比）である単一アルコール若しくは混合アルコールであり、好ましくは、炭素数1～5の一価アルコールと炭素数6～11の一価アルコールが5：95～100：0（モル比）が推奨される。

【0017】

1段階目のエステル化反応においては、理論的には酸無水物1モルと「アルコール成分1」の1モルが反応し、一般式（1）で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルを生成する。その課程で脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸ジエステルが少量生成する。従って、1段階目の反応生成物としては、一般式（1）で表されるモノエステル以外にジエステルを含む場合がある。更に原料の酸無水物、有水酸及びアルコールが含まれている場合もある。これらを総称して、脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸エステル類という。その組成についてはガスクロマトグラフィーなどにより解析が可能である。

【0018】

一段階目で得られた一般式（1）で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルを含む脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸エステル類（以下、「酸成分2」という。）と、「アルコール成分2」とをエステル化反応を行い、脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基エステルを得る。この際、一般式（1）で

表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステル類或いは酸成分 2 を単離した後、2 段階目のエステル化反応を行うことも可能である。単離する方法としては従来公知の方法を用いることが可能であり、例えば、蒸留、液-液抽出、カラムクロマトグラフィー等の方法により単離することが可能である。しかしながら、経済性等を考慮すると、単離することなく、2 つの反応を連続して行うことが好ましい。

【0019】

具体的な一般式 (1) で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルとしては、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノメチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノエチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ (n-プロピル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソプロピル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ (n-ブチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソブチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ (sec-ブチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ (n-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ (n-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ (2-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソオクチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ (n-ノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソノニル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ (n-デシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノ (n-ウンデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソウンデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノシクロヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノメチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノエチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ (n-プロピル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノイソプロピル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ (n-ブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノイソブチル、4-シクロヘキセ

ン-1, 2-ジカルボン酸モノ (sec-ブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ (n-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノイソヘプチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ (n-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ (2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ (2-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノイソオクチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ (n-ノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノイソノニル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ (n-デシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノイソデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノ (n-ウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノイソウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸モノシクロヘキシル、フタル酸モノメチル、フタル酸モノエチル、フタル酸モノ (n-プロピル)、フタル酸モノイソプロピル、フタル酸モノ (n-ブチル)、フタル酸モノイソブチル、フタル酸モノ (sec-ブチル)、フタル酸モノ (n-ヘプチル)、フタル酸モノイソヘプチル、フタル酸モノ (n-オクチル)、フタル酸モノ (2-エチルヘキシル)、フタル酸モノ (2-オクチル)、フタル酸モノイソオクチル、フタル酸モノ (n-ノニル)、フタル酸モノイソノニル、フタル酸モノ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、フタル酸モノ (n-デシル)、フタル酸モノイソデシル、フタル酸モノ (n-ウンデシル)、フタル酸モノイソウンデシル、フタル酸モノシクロヘキシル等が例示される。

【0020】

尚、一般式(1)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルを含む「酸成分2」としては、例えば、イソブチルエステルを例にとると、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸モノイソブチルとともに1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、イソブタノール、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物及び1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸の1種若しくは2種以上を含有する化合物が例示される。

【0021】

2段階目のエステル化反応を行うに際し、「アルコール成分2」を用いる。「アルコール成分2」は、炭素数1～5の一価アルコールと炭素数6～11の一価アルコールが99.9:0.1～0:100（モル比）である単一アルコール若しくは混合アルコールであり、好ましくは、炭素数1～5の一価アルコールと炭素数6～11の一価アルコールとが95:5～0:100（モル比）が推奨される。

【0022】

本発明で用いる炭素数1～5の脂肪族一価アルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*n*-ペンタノール、イソペンタノール、シクロプロパノール、シクロブタノール、シクロペンタノール等が例示され、これらの1種又は2種以上のアルコールを混合して用いることも可能であるが、これらの中でも炭素数3～5のアルコールが好ましい。炭素数が3未満のアルコールを使用した場合、得られた混基エステルが潤滑性に劣る傾向がみられる。

【0023】

本発明で用いる炭素数6～11の脂肪族一価アルコールとしては、*n*-ヘキサノール、イソヘキサノール、*n*-ヘプタノール、2-メチルヘキサノール、イソヘプタノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクチル、イソオクタノール、2-メチルヘプタノール、*n*-ノナノール、イソノナノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、*n*-デカノール、イソデカノール、*n*-ウンデカノール、イソウンデカノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール、シクロヘキサンメタノール等が例示され、これらの1種又は2種以上のアルコールを混合して用いることも可能であるが、これらの中でも分岐鎖状のアルコールが好ましい。直鎖状のアルコールを用いた場合、得られた混基エステルが冷媒との相溶性に劣る傾向がみられる。

【0024】

二段階目のエステル化反応に際し、「アルコール成分2」の使用量としては、

「酸成分 2」中の遊離カルボン酸基の量によって異なるため特に限定はできず、目的とする混基エステル（ジエステル）が定量的に得られるアルコール量であれば差し支えないが、例えば「酸成分 2」中の一般式（1）で表されるモノエステル 1 モルに対して「アルコール成分 2」を 1～1.5 モル使用可能である。

【0025】

二段階目のエステル化反応に用いる非硫黄系触媒若しくは非リン系触媒とは、その触媒の構成元素中に硫黄元素若しくはリン元素を含有しない触媒のことであり、具体的には、硫黄元素若しくはリン元素を含有しないルイス酸類又はアルカリ金属類等が例示される。より具体的には、ルイス酸として、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体、鉛誘導体、亜鉛誘導体が例示され、アルカリ金属類としてはナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が例示され、これらの 1 種又は 2 種以上を併用することが可能である。これらの触媒は、構成元素以外の不純物としても硫黄元素又はリン元素を含有しないものが好ましい。

【0026】

その中でも、炭素数 3～8 のテトラアルキルチタネート、酸化チタン、水酸化チタン、炭素数 1～4 のナトリウムアルコキシド、水酸化ナトリウム、炭素数 3～12 の脂肪酸スズ、酸化スズ、水酸化スズ、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、酸化鉛、水酸化鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムが特に好ましい。その使用量は、例えば、エステル合成原料である酸成分およびアルコール成分の総重量に対して 0.05 重量%～1 重量%程度用いられる。

【0027】

1 段階目のエステル化反応温度としては、110～150℃が例示され、通常、0.5 時間～3 時間行う。又、2 段階目のエステル化反応温度としては、160℃～230℃が例示され、通常、2 時間～30 時間で反応は完結する。

【0028】

エステル化においては、反応により生成する水の留出を促進するために、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサンなどの水同伴剤を使用することが可能である。

【0029】

又、エステル化反応時に原料、生成エステル及び有機溶媒（水同伴剤）の酸化劣化により酸化物、過酸化物、カルボニル化合物などの含酸素有機化合物を生成すると吸水性、加水分解安定性、電気絶縁性に悪影響を与えるため、系内を窒素などの不活性ガス雰囲気下、又は不活性ガス気流下で反応を行うことが望ましい。

【0030】

エステル化反応終了後、過剰の原料を減圧下又は常圧下にて留去する。引き続き、慣用の精製方法、例えば、液液抽出、減圧蒸留、活性炭処理等の吸着精製等により、生成エステルを精製する。

【0031】

一段階目のエステル化反応及び二段階目のエステル化反応により得られるエステルにおいて、全アルコール成分における炭素数 1～5 の一価アルコールの割合が 10 モル%以上 90 モル%以下の場合は、反応時間の短縮の面で一段階目の反応で全量を使用することが望ましい。

【0032】

一段階目のエステル化反応及び二段階目のエステル化反応により得られるエステルとしては、一般式（1）で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基エステル及び側鎖アルキル基（アルケニル基）が同一のエステル（ $R^1 = R^2$ ）が挙げられる。このようなエステル化合物が混在しても差し支えない。

【0033】

具体的な一般式（2）で表される脂環族ジカルボン酸混基エステルとしては、
 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸メチル-シクロヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸メチル-n-ヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸メチル-イソヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸メチル-n-オクチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸メチル-2-エチルヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸メチル-イソオクチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸メチル-2-オクチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸メチル-n-ノニル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸メチル-イソノニル

ル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸メチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸メチル-n-デシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸メチル-イソデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸メチル-n-ウンデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸メチル-イソウンデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸エチル-シクロヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸エチル-n-ヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸エチル-イソヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸エチル-n-オクチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸エチル-2-エチルヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸エチル-イソオクチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸エチル-2-オクチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸エチル-n-ノニル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸エチル-イソノニル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸エチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸エチル-n-デシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸エチル-イソデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸エチル-n-ウンデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸エチル-イソウンデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-シクロヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-n-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-イソヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-n-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-イソオクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-2-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-n-ノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-イソノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-n-デシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-イソデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-n-ウンデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-イソウンデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸

イソプロピル-シクロヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロ
 ピル-n-ヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-イソ
 ヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-n-オクチル、
 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-2-エチルヘキシル、1,
 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-イソオクチル、1, 2-シクロ
 ヘキサンジカルボン酸イソプロピル-2-オクチル、1, 2-シクロヘキサンジ
 カルボン酸イソプロピル-n-ノニル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イ
 ソプロピル-イソノニル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-
 3, 5, 5-トリメチルヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプ
 ロピル-n-デシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-イソ
 デシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-n-ウンデシル、
 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-イソウンデシル、1, 2-
 シクロヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル-シクロヘキシル)、1, 2-シクロ
 ヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル-n-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサ
 ジカルボン酸 (n-ブチル-イソヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボ
 ン酸 (n-ブチル-n-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-
 ブチル-2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-
 ブチル-イソオクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル-
 2-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル-n-ノニ
 ル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル-イソノニル)、1,
 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシ
 ル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル-n-デシル)、1,
 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル-イソデシル)、1, 2-シクロ
 ヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル-n-ウンデシル)、1, 2-シクロヘキサ
 ンジカルボン酸 (n-ブチル-イソウンデシル)、1, 2-シクロヘキサ
 ンジカルボン酸イソブチル-シクロヘキシル、1, 2-シクロヘキサ
 ンジカルボン酸イソブチル-n-ヘプチル、1, 2-シクロヘキサ
 ンジカルボン酸イソブチル-イ
 ソヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソブチル-n-オクチル、
 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソブチル-2-エチルヘキシル、1, 2

ーシクロヘキサンジカルボン酸イソブチルーイソオクチル、1, 2ーシクロヘキサ
 サンジカルボン酸イソブチルー2ーオクチル、1, 2ーシクロヘキサンジカルボ
 ン酸イソブチルーnーノニル、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸イソブチル
 ーイソノニル、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸イソブチルー3, 5, 5ー
 トリメチルヘキシル、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸イソブチルーnーデ
 シル、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸イソブチルーイソデシル、1, 2ー
 シクロヘキサンジカルボン酸イソブチルーnーウンデシル、1, 2ーシクロヘキ
 サンジカルボン酸イソブチルーイソウンデシル、1, 2ーシクロヘキサンジカル
 ボン酸 (secーブチルーシクロヘキシル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン
 酸 (secーブチルーnーヘプチル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸 (sec
 ーブチルーイソヘプチル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸 (secーブチ
 ルーnーオクチル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸 (secーブチルー2
 ーエチルヘキシル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸 (secーブチルーイ
 ソオクチル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸 (secーブチルー2ーオク
 チル)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸 (secーブチルーnーノニル)、
 1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸 (secーブチルーイソノニル)、1, 2ー
 シクロヘキサンジカルボン酸 (secーブチルー3, 5, 5ートリメチルヘキシル
)、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸 (secーブチルーnーデシル)、1,
 2ーシクロヘキサンジカルボン酸 (secーブチルーイソデシル)、1, 2ーシク
 ロヘキサンジカルボン酸 (secーブチルーnーウンデシル)、1, 2ーシクロヘ
 キサンジカルボン酸 (secーブチルーイソウンデシル)、4ーシクロヘキセンー
 1, 2ージカルボン酸メチルーシクロヘキシル、4ーシクロヘキセンー1, 2ー
 ジカルボン酸メチルーnーヘプチル、4ーシクロヘキセンー1, 2ージカルボン
 酸メチルーイソヘプチル、4ーシクロヘキセンー1, 2ージカルボン酸メチルー
 nーオクチル、4ーシクロヘキセンー1, 2ージカルボン酸メチルー2ーエチル
 ヘキシル、4ーシクロヘキセンー1, 2ージカルボン酸メチルーイソオクチル、
 4ーシクロヘキセンー1, 2ージカルボン酸メチルー2ーオクチル、4ーシクロ
 ヘキセンー1, 2ージカルボン酸メチルーnーノニル、4ーシクロヘキセンー1
 , 2ージカルボン酸メチルーイソノニル、4ーシクロヘキセンー1, 2ージカル

ボン酸メチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸メチル-n-デシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸メチル-イソデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸メチル-n-ウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸メチル-イソウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸エチル-シクロヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸エチル-n-ヘプチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸エチル-イソヘプチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸エチル-n-オクチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸エチル-2-エチルヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸エチル-イソオクチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸エチル-2-オクチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸エチル-n-ノニル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸エチル-イソノニル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸エチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸エチル-n-デシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸エチル-イソデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸エチル-n-ウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸エチル-イソウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル-シクロヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル-n-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル-イソヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル-n-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル-2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル-イソオクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル-2-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル-n-ノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル-イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル-n-デシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(n-プロピル-イソデシル)、4-シクロヘキセン-1

、2-ジカルボン酸 (n-プロピル-n-ウンデシル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸 (n-プロピル-イソウンデシル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸イソプロピル-シクロヘキシル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸イソプロピル-n-ヘプチル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸イソプロピル-イソヘプチル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸イソプロピル-n-オクチル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸イソプロピル-2-エチルヘキシル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸イソプロピル-イソオクチル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸イソプロピル-2-オクチル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸イソプロピル-n-ノニル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸イソプロピル-イソノニル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸イソプロピル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸イソプロピル-n-デシル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸イソプロピル-イソデシル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸イソプロピル-n-ウンデシル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸イソプロピル-イソウンデシル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸 (n-ブチル-シクロヘキシル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸 (n-ブチル-n-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸 (n-ブチル-イソヘプチル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸 (n-ブチル-n-オクチル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸 (n-ブチル-2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸 (n-ブチル-イソオクチル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸 (n-ブチル-2-オクチル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸 (n-ブチル-n-ノニル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸 (n-ブチル-イソノニル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸 (n-ブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸 (n-ブチル-n-デシル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸 (n-ブチル-イソデシル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸 (n-ブチル-n-ウンデシル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸 (n-ブチル-イソ

ウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-シクロヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-n-ヘプチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-イソヘプチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-n-オクチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-2-エチルヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-イソオクチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-2-オクチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-n-ノニル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-イソノニル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-n-デシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-イソデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-n-ウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-イソウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル-シクロヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル-n-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル-イソヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル-n-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル-2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル-イソオクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル-2-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル-n-ノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル-イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル-n-デシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル-イソデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル-n-ウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(sec-ブチル-イソウンデシル)が例示され、好ましくは、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸(n-プロピル-シクロヘキシル)、1, 2-シ

クロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-イソヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-イソオクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-2-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-イソノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-イソデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-プロピル-イソウンデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-シクロヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-イソヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-2-エチルヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-イソオクチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-2-オクチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-イソノニル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-イソデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-イソウンデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル-シクロヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル-イソヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル-2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル-イソオクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル-2-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル-イソノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル-イソデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (n-ブチル-イソウンデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソブチル-シクロヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソブチル-イソヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソブチル-2-エチルヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソブチル-イソオクチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソブチル-2-オクチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソブチル-イソノニル、

1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソブチル-イソデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソブチル-イソウンデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル-シクロヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル-イソヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル-2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル-イソオクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル-2-オクチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル-イソノニル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル-イソデシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 (sec-ブチル-イソウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-プロピル-シクロヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-プロピル-イソヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-プロピル-2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-プロピル-イソオクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-プロピル-2-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-プロピル-イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-プロピル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-プロピル-イソデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-プロピル-イソウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソプロピル-シクロヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソプロピル-イソヘプチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソプロピル-2-エチルヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソプロピル-イソオクチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソプロピル-2-オクチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソプロピル-イソノニル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソプロピル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソプロピル-イソデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン

酸イソプロピル-イソウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル-シクロヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル-イソヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル-2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル-イソオクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル-2-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル-イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル-イソデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (n-ブチル-イソウンデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-シクロヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-イソヘプチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-2-エチルヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-イソオクチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-2-オクチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-イソノニル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-イソデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-イソウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル-シクロヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル-イソヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル-2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル-イソオクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル-2-オクチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル-イソノニル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル-イソデシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (sec-ブチル-イソウンデシル) が推奨される。

【0034】

又、具体的な一般式(1)で表される芳香族隣接ジカルボン酸混基エステルとしては、フタル酸メチル-シクロヘキシル、フタル酸メチル-n-ヘプチル、フタル酸メチル-イソヘプチル、フタル酸メチル-n-オクチル、フタル酸メチル-2-エチルヘキシル、フタル酸メチル-イソオクチル、フタル酸メチル-2-オクチル、フタル酸メチル-n-ノニル、フタル酸メチル-イソノニル、フタル酸メチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル、フタル酸メチル-n-デシル、フタル酸メチル-イソデシル、フタル酸メチル-n-ウンデシル、フタル酸メチル-イソウンデシル、フタル酸エチル-シクロヘキシル、フタル酸エチル-n-ヘプチル、フタル酸エチル-イソヘプチル、フタル酸エチル-n-オクチル、フタル酸エチル-2-エチルヘキシル、フタル酸エチル-イソオクチル、フタル酸エチル-2-オクチル、フタル酸エチル-n-ノニル、フタル酸エチル-イソノニル、フタル酸エチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル、フタル酸エチル-n-デシル、フタル酸エチル-イソデシル、フタル酸エチル-n-ウンデシル、フタル酸エチル-イソウンデシル、フタル酸(n-プロピル-シクロヘキシル)、フタル酸(n-プロピル-n-ヘプチル)、フタル酸(n-プロピル-イソヘプチル)、フタル酸(n-プロピル-n-オクチル)、フタル酸(n-プロピル-2-エチルヘキシル)、フタル酸(n-プロピル-イソオクチル)、フタル酸(n-プロピル-2-オクチル)、フタル酸(n-プロピル-n-ノニル)、フタル酸(n-プロピル-イソノニル)、フタル酸(n-プロピル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、フタル酸(n-プロピル-n-デシル)、フタル酸(n-プロピル-イソデシル)、フタル酸(n-プロピル-n-ウンデシル)、フタル酸(n-プロピル-イソウンデシル)、フタル酸イソプロピル-シクロヘキシル、フタル酸イソプロピル-n-ヘプチル、フタル酸イソプロピル-イソヘプチル、フタル酸イソプロピル-n-オクチル、フタル酸イソプロピル-2-エチルヘキシル、フタル酸イソプロピル-イソオクチル、フタル酸イソプロピル-2-オクチル、フタル酸イソプロピル-n-ノニル、フタル酸イソプロピル-イソノニル、フタル酸イソプロピル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル、フタル酸イソプロピル-n-デシル、フタル酸イソプロピル-イソデシル、フタル酸イソプロピル-n-ウンデシル、フタル酸イソプロピル-イソウンデシル、フタル酸(n-ブ

チルーシクロヘキシル)、フタル酸(n-ブチル-n-ヘプチル)、フタル酸(n-ブチル-イソヘプチル)、フタル酸(n-ブチル-n-オクチル)、フタル酸(n-ブチル-2-エチルヘキシル)、フタル酸(n-ブチル-イソオクチル)、フタル酸(n-ブチル-2-オクチル)、フタル酸(n-ブチル-n-ノニル)、フタル酸(n-ブチル-イソノニル)、フタル酸(n-ブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、フタル酸(n-ブチル-n-デシル)、フタル酸(n-ブチル-イソデシル)、フタル酸(n-ブチル-n-ウンデシル)、フタル酸(n-ブチル-イソウンデシル)、フタル酸イソブチル-シクロヘキシル、フタル酸イソブチル-n-ヘプチル、フタル酸イソブチル-イソヘプチル、フタル酸イソブチル-n-オクチル、フタル酸イソブチル-2-エチルヘキシル、フタル酸イソブチル-イソオクチル、フタル酸イソブチル-2-オクチル、フタル酸イソブチル-n-ノニル、フタル酸イソブチル-イソノニル、フタル酸イソブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル、フタル酸イソブチル-n-デシル、フタル酸イソブチル-イソデシル、フタル酸イソブチル-n-ウンデシル、フタル酸イソブチル-イソウンデシル、フタル酸(sec-ブチル-シクロヘキシル)、フタル酸(sec-ブチル-n-ヘプチル)、フタル酸(sec-ブチル-イソヘプチル)、フタル酸(sec-ブチル-n-オクチル)、フタル酸(sec-ブチル-2-エチルヘキシル)、フタル酸(sec-ブチル-イソオクチル)、フタル酸(sec-ブチル-2-オクチル)、フタル酸(sec-ブチル-n-ノニル)、フタル酸(sec-ブチル-イソノニル)、フタル酸(sec-ブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、フタル酸(sec-ブチル-n-デシル)、フタル酸(sec-ブチル-イソデシル)、フタル酸(sec-ブチル-n-ウンデシル)、フタル酸(sec-ブチル-イソウンデシル)が例示され、好ましくは、フタル酸(n-プロピル-シクロヘキシル)、フタル酸(n-プロピル-イソヘプチル)、フタル酸(n-プロピル-2-エチルヘキシル)、フタル酸(n-プロピル-イソオクチル)、フタル酸(n-プロピル-2-オクチル)、フタル酸(n-プロピル-イソノニル)、フタル酸(n-プロピル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、フタル酸(n-プロピル-イソデシル)、フタル酸(n-プロピル-イソウンデシル)、フタル酸イソプロピル-シクロヘキシル、フタル酸イソプロピル-イソヘプチル、フ

タル酸イソプロピル-2-エチルヘキシル、フタル酸イソプロピル-イソオクチル、フタル酸イソプロピル-2-オクチル、フタル酸イソプロピル-イソノニル、フタル酸イソプロピル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル、フタル酸イソプロピル-イソデシル、フタル酸イソプロピル-イソウンデシル、フタル酸(n-ブチル-シクロヘキシル)、フタル酸(n-ブチル-イソヘプチル)、フタル酸(n-ブチル-2-エチルヘキシル)、フタル酸(n-ブチル-イソオクチル)、フタル酸(n-ブチル-2-オクチル)、フタル酸(n-ブチル-イソノニル)、フタル酸(n-ブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、フタル酸(n-ブチル-イソデシル)、フタル酸(n-ブチル-イソウンデシル)、フタル酸イソブチル-シクロヘキシル、フタル酸イソブチル-イソヘプチル、フタル酸イソブチル-2-エチルヘキシル、フタル酸イソブチル-イソオクチル、フタル酸イソブチル-2-オクチル、フタル酸イソブチル-イソノニル、フタル酸イソブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル、フタル酸イソブチル-イソデシル、フタル酸イソブチル-イソウンデシル、フタル酸(sec-ブチル-シクロヘキシル)、フタル酸(sec-ブチル-イソヘプチル)、フタル酸(sec-ブチル-2-エチルヘキシル)、フタル酸(sec-ブチル-イソオクチル)、フタル酸(sec-ブチル-2-オクチル)、フタル酸(sec-ブチル-イソノニル)、フタル酸(sec-ブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、フタル酸(sec-ブチル-イソデシル)、フタル酸(sec-ブチル-イソウンデシル)が推奨される。

【0035】

上記脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基エステルの中なかでも、脂環族隣接ジカルボン酸混基エステルは高い加水分解安定性を有し、特に、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-2-エチルヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-イソノニル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソプロピル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソブチル-2-エチルヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソブチル-イソノニル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソプロピル-2-エチルヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカル

ボン酸イソプロピル-イソノニル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソプロピル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-2-エチルヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-イソノニル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシルが加水分解安定性、熱安定性、冷媒相溶性、電気絶縁性、潤滑性の面でより好ましい。

【0036】

尚、シクロヘキサン隣接ジカルボン酸混基エステルの製造は、芳香族隣接ジカルボン酸混基エステルの芳香環の完全な水素化（核水素化）による方法によっても成し遂げられる。又、シクロヘキセン隣接ジカルボン酸混基エステルの製造は、芳香族隣接ジカルボン酸混基エステルの芳香環の部分水素化による方法によっても成し遂げられる。

【0037】

本発明に係る脂環族隣接ジカルボン酸混基エステルにはエステル基の位置異性体が存在する。例えば、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸エステルでは2つのエステル基がエカトリアル位、アキシアル位のいずれに位置するかにより異性体となる。すなわち、2つのエステル基がそれぞれエカトリアル位、アキシアル位にある場合はシス体、2つのエステル基がともにエカトリアル位、若しくはアキシアル位にある場合はトランス体である。冷凍機油に対しては、いずれの異性体も使用が可能である。

【0038】

得られるエステルには製造方法により各種の不純物が混在している。そのような不純物としては酸性化合物、金属化合物、ヘテロ原子含有化合物、含酸素有機化合物が挙げられる。酸性化合物は無機酸及び有機酸成分を示し、金属化合物は原料及び触媒に由来する金属全般を示す。ヘテロ原子含有化合物は、硫黄含有化合物、窒素含有化合物、リン含有化合物などを示す。又、含酸素有機化合物は特に影響を及ぼすものとして、過酸化物、カルボニル化合物が挙げられる。これらの不純物は、加水分解安定性、電気絶縁性、熱安定性の不良を招き、金属部分の腐食やスラッジの発生を引き起こす原因となる。そのため、エステル中の不純物

を吸着剤を用いて十分に精製除去を行ってもよい

【0039】

具体的な吸着剤としては、天然若しくは合成の吸着剤が挙げられ、具体的には、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、シリカアルミナ、活性白土、ゼオライト、マグネシア、カルシア、珪藻土、ハイドロタルサイトのほか、非スルホン酸系のイオン交換樹脂、合成ハイドロタルサイトなどの合成吸着剤が例示される。使用量は、吸着剤の種類によっても異なるが、通常、脂環族ジカルボン酸エステル of 理論収量に対し、0.01～5重量%、好ましくは、0.05～5重量%が推奨される。

【0040】

冷凍機用潤滑油

一般式(2)で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基エステルを冷凍機用潤滑油として使用する場合、混基エステルの2つのアルキル基(R^3 、 R^4 とする)を、 R^3 として炭素数1～5の一価アルコールとし、 R^4 として炭素数6～11の一価アルコールとした場合、 R^3 及び R^4 の好ましい比率としては、 $R^3 : R^4 = 10 : 90 \sim 90 : 10$ が例示される。

【0041】

より好ましい組み合わせとしては、

$$R^3 : R^4 = 85 : 15$$

$$R^3 : R^4 = 55 : 45$$

$$R^3 : R^4 = 50 : 50$$

$$R^3 : R^4 = 45 : 55$$

$$R^3 : R^4 = 18 : 82$$

$$R^3 : R^4 = 15 : 85$$

等が例示される。

【0042】

上記製造方法によって得られた脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基エステルを冷凍機油に用いる場合、その性能を向上させるために酸化防止剤、金属不活性剤、摩耗防止剤、消泡剤、加水分解抑制剤等の添加剤の1種又は2種以上を適

宜配合することも可能である。所定の効果を奏する限り特に限定されるものではないが、その具体的な例を以下に示す。

【0043】

酸化防止剤としては、フェノール系、アミン系、硫黄系等のものがあり、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、フェニル- α -ナフチルアミン、オクチルフェニル- α -ナフチルアミン、p, p'-ジオクチルジフェニルアミン、ジベンジルジサルファイド等を用いることができる。これらの酸化防止剤は、通常、冷凍機油に対して0.01重量%~5重量%、好ましくは0.1重量%~2重量%添加するのが良い。

【0044】

金属不活性剤としては、ベンゾトリアゾール、アルキルベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、チアジアゾール誘導体等を使用できる。これらの金属不活性剤および腐食防止剤は、基油に対して0.01重量%~1重量%添加するのが良い。

【0045】

摩耗防止剤としては、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、アルキルフェニルホスフェート類、トリブチルホスフェート、ジブチルホスフェート等のりん酸エステル類、トリブチルホスファイト、ジブチルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト等の亜りん酸エステル類が一般的である。これらの摩耗防止剤は、冷凍機油に対して0.01重量%~5重量%、好ましくは0.01重量%~2重量%配合するのが良い。

【0046】

消泡剤としては、液状シリコーンが適しており、好ましくは基油に対して0.0005重量%~0.01重量%の量で添加される。

【0047】

加水分解抑制剤としては、エポキシ化合物、例えば、アルキルグリシジルエーテル類、アルキレングリコールグリシジルエーテル類、脂環式エポキシ化合物類

、フェニルグリシジルエーテルおよびその誘導体であり、配合量としては、基油に対して0.05重量%～2重量%が適当である。

【0048】

又、エステルは自身の構造上の特徴から、水が混在した場合に非常に加水分解を受けやすいという性質を持っているため、脱水処理により水分除去を行ってもよい。

【0049】

本特許の2段階のエステル化反応で得られた混基エステルは、1段階で得られた混基エステルに比べ温和な条件で製造可能であり、高品質である。又、冷凍機油に適用した場合、加水分解安定性、熱安定性が優れる。例えば、1段階の反応、又は硫黄系触媒により2段階で製造した脂環族隣接ジカルボン酸混基エステルは、加水分解安定性、熱安定性が不足するのに対して、本発明の2段階で製造した場合は加水分解安定性、熱安定性が大きく改善される。

【0050】

【実施例】

以下、実施例および比較例に基いて本発明を具体的に説明する。なお、各実施例等における潤滑油の特性は次の方法により評価した。

〔動粘度〕

ウベローデ粘度計を用いてJIS-K-2283に準拠して測定する。

【0051】

〔酸価〕

JIS-K-2501に準拠して測定する。

【0052】

〔加水分解安定性試験〕

内径6.6mm、高さ30cmのガラス試験管に長さ4cmの鉄、銅およびアルミニウムの針金を入れ、試料エステルを2.0g、蒸留水を0.2g秤りとり。アスピレーターで脱気しながらその試験管を封じ、オープンに入れて175℃で30時間加熱する。その後試料エステルを取り出し、酸価を測定し、酸価の上昇の少ないものほど加水分解安定性が良好であると判断した。

【0053】

〔熱安定性試験〕

内径 53 mm、高さ 56 mm のビーカーに長さ 4 cm の鉄、銅およびアルミニウムの針金を入れ、試料エステルを 40 g 秤りとり。オーブンに入れて 175℃ で 15 時間加熱する。その後試料エステルを取り出し、酸価を測定する。試験前後で酸価の上昇が少ないほど熱安定性が高い。

【0054】

実施例 1

攪拌機、温度計、冷却管付き水分分留器を備えた 4 ツ口フラスコに 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と 1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより調製した）152.1 g（1 モル）、イソブタノール 74 g（1 モル）を仕込み、130℃ まで昇温し 1 時間攪拌する。その後、水酸化スズ（0.2 重量%）を添加し、220℃ まで昇温した。220℃ において 2-エチルヘキサノールを追加する〔追加した 2-エチルヘキサノールの全量は 156 g（1.2 モル）〕。生成した水を水分分留器にとりながらエステル化反応を約 7 時間行った。反応後、過剰のアルコールを蒸留で除去し、苛性ソーダで中和し、その後中性になるまで水洗した。次いで活性炭処理を行い、濾過後、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-2-エチルヘキシル 311 g を得た。得られたエステルの酸価および動粘度を第 1 表に示す。得られたエステルのガスクロマトグラフィーによる分析の結果、生成物は以下の混合物であった。

【0055】

- ① 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル
 - ② 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-2-エチルヘキシル
 - ③ 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）
- ①/②/③ = 14.5 / 54.7 / 30.8（面積%）

【0056】

第1表. エステルの性状

実施例	酸成分	アルコール成分	酸価 [mgKOH/g]	40℃	動粘度 100℃
1	4-シクロヘキセン-1,2-ジ・カルボキソ酸	イソブタノール (45モル%) 2-エチルヘキサノール (55モル%)	0.01	13.1	2.7
2	4-シクロヘキセン-1,2-ジ・カルボキソ酸	イソブタノール (18モル%) 2-エチルヘキサノール (82モル%)	0.01	15.2	3.1
3	4-シクロヘキセン-1,2-ジ・カルボキソ酸	イソブタノール (85モル%) 2-エチルヘキサノール (15モル%)	0.01	9.2	2.2
4	4-シクロヘキセン-1,2-ジ・カルボキソ酸	イソブタノール (32モル%) イソノナノール (68モル%)	0.01	16.5	3.3
5	4-シクロヘキセン-1,2-ジ・カルボキソ酸	イソブタノール (50モル%) 3,5,5-トリメチルヘキサノール (50モル%)	0.01	15.3	3.0
6	1,2-シクロヘキサンジ・カルボキソ酸	イソブタノール (45モル%) 2-エチルヘキサノール (55モル%)	0.01	13.0	2.7

【0057】

実施例 2

実施例 1 と同様の方法で 4 ツ口フラスコに 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と 1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより調製した）152.1 g（1 モル）、イソブタノール 29.6 g（0.4 モル）、2-エチルヘキサノール 78 g（0.6 モル）を反応させた後、2-エチルヘキサノール 156 g（1.2 モル）を追加しエステル化反応を行い、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-2-エチルヘキシル 346 g を得た。酸価および動粘度を第 1 表に示す。得られたエステルのガスクロマトグラフィーによる分析の結果、生成物は以下の混合物であった。

【0058】

① 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル

② 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-2-エチルヘキシル

③ 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）

①/②/③ = 2.0/23.5/74.5（面積%）

【0059】

実施例 3

実施例 1 と同様の方法で 4 ツ口フラスコに 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と 1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより調製した）152.1 g（1 モル）、イソブタノール 74 g（1.0 モル）を反応させた後、イソブタノール 64.4 g（0.87 モル）、2-エチルヘキサノール 42.9 g（0.33 モル）を追加しエステル化反応を行い、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-2-エチルヘキシル 282 g を得た。酸価および動粘度を第 1 表に示す。得られたエステルのガスクロマトグラフィーによる分析の結果、生成物は以下の混合物であった。

【0060】

① 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル

② 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-2-エチルヘキシル

③ 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)

①/②/③ = 71.6 / 25.7 / 2.7 (面積%)

【0061】

実施例 4

実施例 1 と同様の方法で 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物 (本品は無水マレイン酸と 1, 3-ブタジエンとを通常のディールスーアルダー反応をすることにより調製した) 152.1 g (1 モル)、イソブタノール 51.8 g (0.7 モル)、イソノナノール (「オキシコール 900」協和発酵製) 43.2 g (0.3 モル) を反応させた後、210℃でテトライソプロピルチタネート (0.3 重量%) の存在下、イソノナノール 172.8 g (1.2 モル) を追加しエステル化反応を行い、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-イソノニル 346 g を得た。酸価および動粘度を第 1 表に示す。得られたエステルのガスクロマトグラフィーによる分析の結果、生成物は以下の混合物であった。

【0062】

① 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル

② 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-イソノニル

③ 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソノニル

①/②/③ = 6.6 / 43.2 / 50.2 (面積%)

【0063】

実施例 5

実施例 1 と同様の方法で 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物 (本品は無水マレイン酸と 1, 3-ブタジエンとを通常のディールスーアルダー反応をすることにより調製した) 152.1 g (1 モル)、イソブタノール 74 g (1 モル) を反応させた後、イソブタノール 7.4 g (0.1 モル)、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール 158.4 g (1.1 モル) を追加しエステル化反

応を行い、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル 334 gを得た。酸価および動粘度を第1表に示す。得られたエステルのガスクロマトグラフィーによる分析の結果、生成物は以下の混合物であった。

【0064】

- ① 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル
- ② 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシル
- ③ 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)

$$\textcircled{1}/\textcircled{2}/\textcircled{3}=17.9/56.1/26.0 \text{ (面積\%)}$$

【0065】

実施例 6

実施例 1 と同様の方法で 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物（本品は 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物を水添することにより調整した）154.1 g（1 モル）、イソブタノール（1 モル）を反応させた後、2-エチルヘキサノール 156 g（1.2 モル）を追加しエステル化反応を行い、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソブチル-2-エチルヘキシル 311 gを得た。酸価および動粘度を第1表に示す。得られたエステルのガスクロマトグラフィーによる分析の結果、生成物は以下の混合物であった。

【0066】

- ① 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル
- ② 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸イソブチル-2-エチルヘキシル
- ③ 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)

$$\textcircled{1}/\textcircled{2}/\textcircled{3}=13.9/52.9/33.2 \text{ (面積\%)}$$

【0067】

比較例 1

実施例 1 と同様の方法で 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と 1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反

応をすることにより調製した) 152.1 g (1 モル)、イソブタノール 74 g (1 モル) を反応させた後、p-トルエンスルホン酸 (0.4 重量%) の存在下、2-エチルヘキサノール 156 g (1.2 モル) を追加しエステル化反応を行い、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-2-エチルヘキシル 313 g を得た。酸価および動粘度を第 2 表に示す。得られたエステルのガスクロマトグラフィーによる分析の結果、生成物は以下の混合物であった。

【0068】

① 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル

② 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-2-エチルヘキシル

③ 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)

①/②/③ = 14.2 / 53.9 / 31.9 (面積%)

【 0 0 6 9 】

第 2 表、エステル性状

比較例	酸成分	アルコール成分	酸価 [mgKOH/g]	4 0 °C	動粘度 1 0 0 °C
1	4-シクロヘキセン-1,2-ジ・カルボキソ酸	イソブタノール (4 5 モル%) 2-エチルヘキサノール (5 5 モル%)	0. 0 1	1 3. 3	2. 7
2	4-シクロヘキセン-1,2-ジ・カルボキソ酸	イソブタノール (4 5 モル%) 2-エチルヘキサノール (5 5 モル%)	0. 0 1	1 3. 4	2. 7

【0070】

比較例 2

比較例 1 と同様の装置で 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物（本品は無水マレイン酸と 1, 3-ブタジエンとを通常のディールス-アルダー反応をすることにより調製した）152.1 g（1 モル）、n-ブタノール 74 g（1 モル）、2-エチルヘキサノール 156 g（1.2 モル）を仕込み、テトライソプロピルチタネート（0.2 重量%）の存在下減圧にて徐々に 210℃まで昇温し、エステル化反応を 26 時間行い、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-2-エチルヘキシル 302 g を得た。得られたエステルのガスクロマトグラフィーによる分析の結果、生成物は以下の混合物であった。

【0071】

① 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル

② 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸イソブチル-2-エチルヘキシル

③ 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）

①/②/③ = 13.6 / 54.1 / 32.3（面積%）

【0072】

試験例 1

実施例 1～6、及び比較例 1～2 のエステルの加水分解安定性を評価した。結果を第 3 表に示す。

【0073】

第3表、加水分解安定性及び熱安定性

サンプル	加水分解安定性 試験後酸価 [mgKOH/g]	熱安定性 試験後酸価 [mgKOH/g]
実施例1のエステル	0.70	0.69
実施例2のエステル	0.66	0.65
実施例3のエステル	0.81	0.65
実施例4のエステル	0.75	0.68
実施例5のエステル	0.82	0.60
実施例6のエステル	0.66	0.81
比較例1のエステル	3.15	2.15
比較例2のエステル	1.84	1.88

【0074】

試験例2

実施例1～6のエステル及び比較例1～2のエステルの熱安定性試験を行った。

結果を第3表に示す。

【0075】

実施例1～6から明らかなように、本発明の製造方法により得られた脂環族隣接ジカルボン酸混基エステルは加水分解安定性、熱安定性が良好である。これに対し、比較例1～2に示すように1段階で製造した脂環族隣接ジカルボン酸混基エステルは、加水分解安定性、熱安定性において、酸価の上昇が大きく安定性に劣る。又、硫黄を含有する触媒を使用した場合においても両性能が劣る。

特許出願人 新日本理化株式会社

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 冷凍機用潤滑油として好ましい物性を有する、温和な条件で製造でき且つ高品質の脂環族又は芳香族混基エステルを製造する方法を提供する。

【構成】 脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸無水物と炭素数 1～5 の一価アルコールとを反応させ、脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸モノエステルを得た後、該エステルと炭素数 6～11 の一価アルコール又は炭素数 6～11 の一価アルコールと炭素数 1～5 の一価アルコールとの混合アルコールとを無触媒又は非硫黄系触媒若しくは非リン系触媒の存在下、エステル化して得られた一般式 (1)



〔式中、A、X、R¹ 及び R² は明細書の記載に同じである。〕

で表される脂環族又は芳香族隣接ジカルボン酸混基エステルを含有する冷凍機用潤滑油。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 9 1 2 5 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市伏見区葭島矢倉町 1 3 番地

氏 名 新日本理化株式会社

